Valenzchemische Untersuchungen über Kondensationsprodukte des Pseudocumenoltribromids

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Philipp Bullmann
aus Flörsheim (Main)

Marburg 1926

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1926

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Professor K. v. Auwers

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juli 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554609_0044

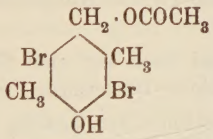
Allgemeiner Teil.

I.

Durch die Studien von v. Auwers[1]) und seinen Mitarbeitern über das Dibrom-p-oxypseudocumylbromid und seiner Umwandlungsprodukte ist sehr mannigfaltiges und interessantes Material, sowohl hinsichtlich der großen Reaktionsfähigkeit des Pseudophenols mit allen möglichen Verbindungen, als auch über die leichte Zersetzlichkeit und Spaltbarkeit vieler ihrer Kondensationsprodukte bekannt geworden. Es zeigte sich dabei, daß Verbindungen, die ihrer Konstitution nach nahe verwandt sind, bald bei der einen, bald bei der anderen Reaktion ein überraschend verschiedenes Verhalten an den Tag legten, z. B. bei Spaltungsversuchen mit Natronlauge und anderen Agenzien unter denselben Bedingungen die verschiedensten Grade der Zersetzlichkeit durchlaufen konnten.

Daher war es wünschenswert, diese Spaltungsversuche wieder aufzunehmen und auf solche Verbindungen auszudehnen, bei denen sie aller Voraussicht nach quantitativ verfolgt werden konnten, zumal die früheren Versuche[2]) infolge unvermeidlicher Abweichungen in den Versuchsbedingungen einen überwiegend qualitativen Charakter trugen.

Für diese Zwecke schienen am geeignetsten das von v. Auwers und Marwedel dargestellte Essigsäurederivat von der Konstitution:

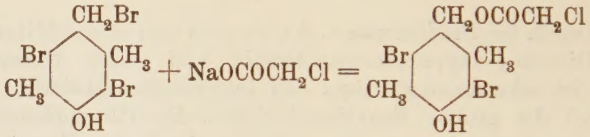


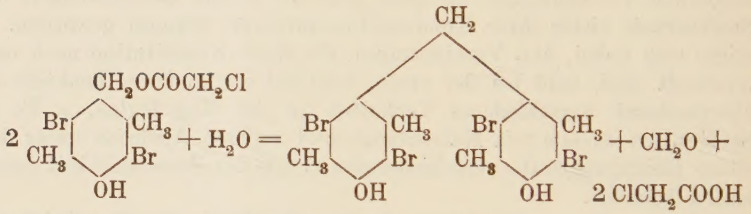
ferner die Mono-, Di- und Trichloressigsäure-Derivate, kurz, Säureverbindungen mit den verschiedensten Substituenten. An diesen Substanzen hoffte man den Einfluß der Substituenten und des Lösungsmittels auf die Haftfestigkeit der Radikale quantitativ verfolgen zu können.

Doch wider Erwarten traten Schwierigkeiten ein in der Beschaffung des nötigen Materials. Während man nämlich das Acetyl-

[1]) A. 344, 121 (1906); A. 334, 293 (1904).
[2]) a. a. O.

derivat durch Einwirkung von wasserfreiem Natriumacetat auf das Dibrom-p-oxypseudocumylbromid glatt erhält, gelang es nicht die gechlorten Acetylverbindungen darzustellen, da die in Betracht kommenden chloressigsauren Salze noch $1^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und dadurch stets das bekannte Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5° entstand. Der Reaktionsvorgang entspricht folgender Gleichung:

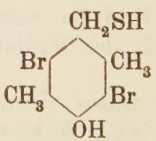




Gleichzeitig scheinen noch andere Momente, vielleicht sterische Hinderungen, mitzuspielen, da noch ein großer Teil Tribrompseudocumenol vorhanden war. Diese Annahme wird dadurch noch wahrscheinlicher, als es nicht gelungen war, auf ganz analoge Weise wie das Acetylderivat die Benzoesäureverbindung herzustellen. Selbst ein Zusammenschmelzen von benzoesaurem Kali mit dem Pseudophenol führte zu keinem Ergebnis, sondern das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

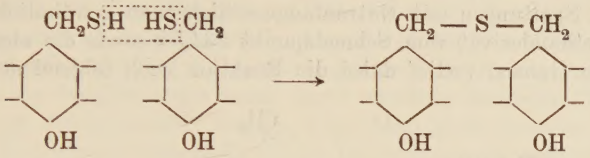
An dieser Stelle sei noch auf eine für das Dibrom-p-oxypseudocumylbromid eigentümliche Umsetzung hingewiesen.

Als man zu der acetonischen Lösung des Bromids eine wässerige, acetonische Lösung von Kaliumsulfhydrat gab, erwartete man die Bildung eines Merkaptans von der Formel:



Statt dessen entstand jedoch unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung das entsprechende Dibenzylsulfid vom Schmelzpunkt 245° bis

246°, das von v. Auwers und Baum[3]) durch Schütteln des Bromids mit Natriumsulfid erhalten worden war. Der Schwefelwasserstoffentwicklung nach zu schließen ist primär das Merkaptan entstanden, das mit einem zweiten Molekül Schwefelwasserstoff abspaltet und in das Sulfid vom Schmelzpunkt 245°—246° übergeht:



Die Unbeständigkeit dieses Merkaptans ist um so auffälliger, als der Methyl-phenoläther desselben bekannt und durchaus beständig ist[4]). Eine ganz analoge Erscheinung wurde bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf das Bromid oder Acetat des Pseudophenols in absolut essigsaurer Lösung beobachtet, denn es entstand nicht das Fluorid, sondern stets der Äther des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols vom Schmelzpunkt 255°.

Dies stimmt überein mit den Erfahrungen von Stefani[5]), der aus Silberfluorid und Tribrompseudocumenol gleichfalls an Stelle des Fluorids den genannten Äther erhielt. Durch Spaltungsversuche stellte er fest, daß die Haftfestigkeit der Halogene in diesen Pseudophenolen vom Jod über Brom zum Chlor abnimmt, wonach sich die Folgerung ergibt, daß das Fluorid sehr unbeständig oder überhaupt nicht existenzfähig sein wird.

Demgemäß muß man schließen, daß wie es auch v. Auwers[6]) zum Ausdruck gebracht hat, ein bestimmter Zusammenhang zwischen Haftfestigkeit und dem Dissoziationsgrad besteht.

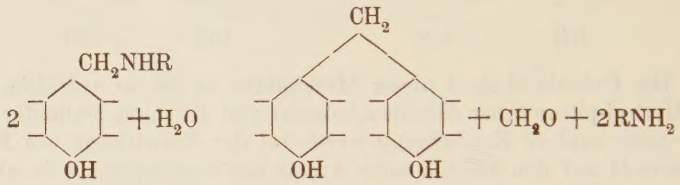
Ein Widerspruch könnte vielleicht darin erblickt werden, daß man die leichte Zersetzlichkeit oder Nichtexistenz mit einer Dissoziation zu erklären versucht, während das entsprechende Cyanid[7]), das gleichfalls den Rest einer schwachen Säure enthält, vollkommen beständig ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn man bedenkt, daß bei den Cyaniden das Anion einer Säure in den Pseudophenolrest eingetreten ist, während das Merkaptan selber eine schwache Säure ist und Wasserstoffionen in Lösung schickt. Die Bedingungen für einen Zerfall sind daher bei beiden Verbindungen wesentlich verschieden.

---

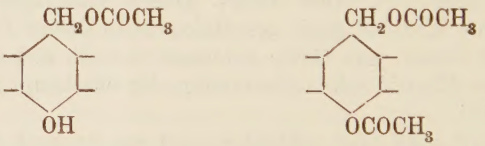
[3]) B. 29, 2346 (1896).
[4]) B. 34, 4275 (1901).
[5]) B. 34, 4287 (1901).
[6]) B. 57, 1051 (1924).
[7]) B. 34, 4267 (1901).

Ein reiches Material in bezug auf Haftfestigkeit bieten die Kondensationsprodukte des Tribrompseudocumenols und analog gebauter Pseudophenole mit organischen Basen [8]). Es wurde dabei das Verhalten der verschiedensten Pseudophenolderivate gegen Natronlauge, ferner gegen 100 % ige Essigsäure und Essigsäureanhydrid geprüft.

Bei Spaltungen mit Natronlauge erhielt man gewöhnlich das Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5°, sowie die abgespaltene Base. Im Ganzen verlief dabei die Reaktion nach folgendem Schema:



Die Einwirkung von Eisessig verlief dagegen komplizierter, denn man konnte, wobei auch die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit eine Rolle spielte, das Diphenylmethanderivat erhalten oder auch die Mono- und Diacetylverbindungen von folgender Struktur:



Ebenso wirkte auch Essigsäureanhydrid sehr mannigfaltig auf die Kondensationsprodukte. Stickstoffreie Spaltungsprodukte erwiesen sich fast immer als Diacetate der Phenolalkohole. Stickstoffhaltige Reaktionsprodukte bestanden entweder aus den acylierten Kondensationsprodukten oder waren ein Gemisch derselben mit den stickstoffreien Acetaten.

Wie verschieden sich die Kondensationsprodukte diesen Agenzien gegenüber hinsichtlich der entstehenden Produkte verhielten, so verschieden war auch ihr Grad der Beständigkeit bei Anwendung ein und desselben Spaltungsmittels.

So zersetzt sich z. B. das Piperidinderivat bereits auf dem Wasserbad, während die meisten Verbindungen beständiger sind und erst in der Hitze unter dem Einfluß von Natronlauge gespalten werden. Die

---

[8]) A. 344, 93 (1906).

stabilsten Verbindungen bilden die β-Naphtylaminderivate, die von keinem der angewandten Agenzien angegriffen werden, einerlei mit welchem Pseudophenol sie auch kondensiert sein mögen.

Eine bestimmte Gesetzmäßigkeit konnte aus den zahlreichen Versuchen nicht abgeleitet werden; jedoch war es klar, daß die relative Beständigkeit der Kondensationsprodukte einerseits von der Natur des Pseudophenolrestes, andererseits im besonderen Maße von der Art des Aminrestes abhängt. Vor allem scheinen hier Verhältnisse vorzuliegen, die durch die Struktur oder besser durch sterische Momente (Nachbarstellung von Substituenten) bedingt sind. Man hätte erwarten können, daß das Kondensationsprodukt mit α-Naphtylamin dieselbe Stabilität zeige wie das β-Naphtylaminderivat. Versuche ergaben aber, daß das α-Derivat bedeutend leichter zersetzt wird.

Was Haftfestigkeit anbelangt, ist das Anilin dem β-Naphtylaminderivat an die Seite zu stellen, doch zeigen seine Abkömmlinge schon ein ganz anderes Verhalten. Während sie in der Kälte nicht oder verschwindend wenig angegriffen werden, erleiden sie in der Hitze eine beträchtliche Spaltung, wie sie ihre Strukturformel kaum erwarten läßt.

Es war nun zu untersuchen, welchen Einfluß Substituenten auf die Haftfestigkeit derartiger basischer Reste hatten. Hierzu wurden zunächst die verschiedenen Toluidine, Anisidinderivate und einige andere herangezogen. Die Toluidin- und Xylidinderivate sowie das Cumidinderivat waren bereits von v. Auwers und Dombrowski[9]) dargestellt worden; die beiden Anisidinderivate sowie das 6-Chlor-o-toluidinkondensationsprodukt wurden ganz analog erhalten.

Da diese Anilinderivate mit Essigsäure sofort acyliert werden, kamen Spaltungsversuche dieser Art nicht in Betracht. Ebenso waren Versuche mit Natronlauge in der Kälte überflüssig, denn die Substanzen wurden, wie ein Versuch zeigte, in der Kälte kaum angegriffen. Die Versuche konnten also auf das Verhalten gegenüber Natronlauge in der Hitze beschränkt werden und wurden sämtlich unter denselben Bedingungen ausgeführt. Am besten eignete sich 5 % ige Natronlauge, da stärkere zu kräftig wirkte und dabei die Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit der einzelnen Substanzen nicht so deutlich hervortraten.

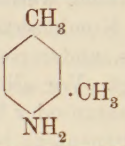
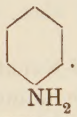
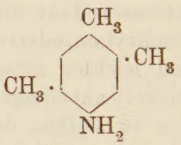
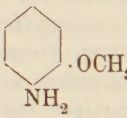
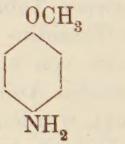
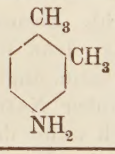
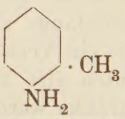
Die genaue Beschreibung der Versuche erfolgt im praktischen Teil. Hier genügt ein Überblick über die Ergebnisse.

(Siehe umstehende Tabelle I.)

Was die Spaltung selbst anbelangt, so verläuft sie im wesentlichen nach dem vorher erwähnten Schema. Außerdem entstanden hin und wieder kleine Mengen des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols. Obwohl

[9]) A. 344, 293 (1906).

Tabelle I.

Derivat von	Zersetzt in Prozenten	Derivat von	Zersetzt in Prozenten
	28,6		81,2
	I 52,2 II 55,1 53,6		I 41,9 II 40,6 41,2
	I 19 II 19,2 19,1		I 62,3 II 56,0 59,1
	I 65 II 67,8 66,4		I 29,2 II 22,8 26,0
	40,4		I 67,2 II 48,6 58

im allgemeinen bei Wiederholung der Versuche annähernd dieselben Werte gefunden wurden, darf die Zuverlässigkeit der in der Tabelle gegebenen Zahlen nicht überschätzt werden. Ein Hauptmangel war es, daß man beim Arbeiten mit geringen Mengen Substanzen, zu denen man gezwungen war, es nicht möglich war, die kleine Menge abgespaltener Base quantitativ zu bestimmen. Denn dazu hätte man sie aus der siedenden alkalischen Lösung mit Wasserdampf übertreiben müssen; dadurch konnte aber die Zersetzung des Ausgangsmaterials in unkontrollierbarer Weise weiter getrieben werden, wie durch den Versuch festgestellt wurde. Ebensowenig konnte als Maß für die Zersetzung

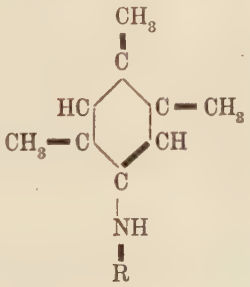
das Diphenylmethanderivat herangezogen werden, da es in der Regel noch kleine Quantitäten Oxyalkohol enthielt. Es blieb also nichts anderes übrig, als immer genau nach derselben Methode zu arbeiten, indem man zunächst die Base mit verdünnter Säure auszog und dann das unzersetzte Kondensationsprodukt über das Chlorhydrat von dem Diphenylmethanderivat trennte und als solches zur Wägung brachte.

Trotz dieser Bedenken bezüglich der Spaltungsversuche ist doch ein bestimmter Zusammenhang zwischen Konstitution und Haftfestigkeit deutlich zu erkennen.

Es sei zunächst auf das Verhalten der Meta- und Para-Toluidinderivate hingewiesen, die eine ganz analoge Erscheinung bieten, wie die Produkte aus α- und β-Naphtylamin, mit denen sie ihrem Bau nach verglichen werden können. In beiden Fällen erweist sich die ortho- oder α-Verbindung als wesentlich unbeständiger.

Para-Substituenten scheinen nach dem Verhalten des p-Toluidins einen ähnlich starken Einfluß zu haben wie o-Substituenten. Das beim para-Anisidin im Vergleich zur para-Toluidinverbindung viel zu niedrige Werte erhalten wurden, erklärt sich daraus, daß dieser Körper ein schwer lösliches Natriumsalz gibt und sich dadurch zum größten Teil der Reaktion entzieht. Ortho- und para-ständiges Methyl verstärken sich und drücken die Beständigkeit der Verbindung aufs stärkste herab, wie aus der Tabelle aus dem Verhalten der 1, 3, 4-Xylidinverbindung geschlossen werden kann.

Einen verhältnismäßig niedrigen Wert ergab die Spaltung des Cumidinderivates. Hier hätte man eine geringere Haftfestigkeit erwarten können, und zwar einen Wert, der dem des ortho- und para-Toluidinderivate naheliegen würde. Vermutlich spricht sich hierbei ein Einfluß des metaständigen Methyls aus, das in entgegengesetztem Sinne wirkt, indem der Stickstoff nach dem folgenden Schema entlastet und ihm dadurch mehr Valenz zur stärkeren Bindung an das Pseudophenol zur Verfügung gestellt wird.

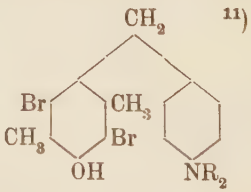


Nun aber wirken die beiden ortho- und para-Substituenten in dem Maße, daß die Zersetzlichkeit im Durchschnitt 63% beträgt; die Spaltbarkeit der meta-Verbindung betrug 19%; bei dem Cumidinderivat wurde ein Wert gefunden, der dem Durchschnitt sehr nahe kommt. Die Spaltung des 1, 2, 4-Xylidinderivats zeigte ganz analoge Ergebnisse. Ganz ähnliche Resultate konnte v. Braun[10]) bei analogen Basen feststellen, wobei metaständiges Methyl dieselbe Rolle spielt wie in den hier angegebenen Fällen. Bezüglich des 6-Chlor-o-toluidinderivates ist zu bemerken, daß die vorhandene Substanzmenge leider nur für zwei Versuche ausreichte und die schwankenden Werte deshalb nicht kontrolliert werden konnten.

Die besprochenen Werte deuten darauf hin, daß die Haftfestigkeit des Stickstoffes am Pseudophenolrest auf valenzchemische Beziehung zu den Substituenten direkter oder indirekter Art zurückzuführen sein wird.

II.

Während Anilin und andere primäre Basen mit Tribompseudocumenol sofort unter Bromwasserstoffabspaltung N-Derivate geben, d. h. mit ihrer Amingruppe reagieren, erfolgt die Kondensation mit tertiären Basen an einem paraständigen C-Atom oder, wenn dieses einen Substituenten trägt, in Orthostellung unter Bildung von Diphenylmethanderivaten der allgemeinen Formel:



[11])

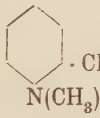
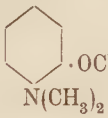
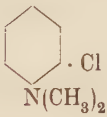
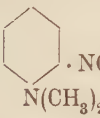
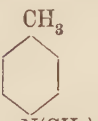
Die Reaktion verläuft bei diesen tertiären Basen ebenso schnell wie bei den primären und sekundären und greift auch dann am Benzolkern an, wenn eine Base wie das Dimethylamido-phenylendiamin vorliegt, die eine freie Aminogruppe besitzt. Es geht daraus hervor, daß das durch die Dimethylamidogruppe aktivierte oder gelockerte Wasserstoffatom des Kerns noch reaktionsfähiger ist als das der freien Amidogruppe.

---

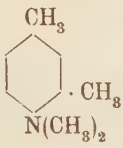
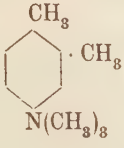
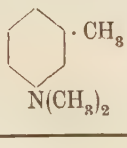
[10]) B. 51, 283 (1918).
[11]) Auwers und Strecker, A. 334, 264 (1904).

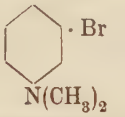
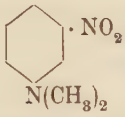
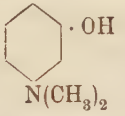
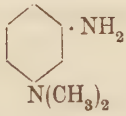
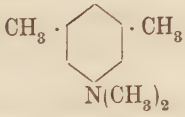
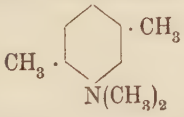
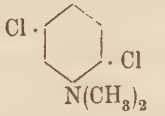
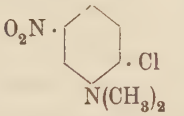
Im folgenden soll jedoch gezeigt werden, daß diese große Reaktionsfähigkeit nicht für alle Substitutionsprodukte zutrifft, daß vielmehr manche Basen sich sehr langsam umsetzen, andere zwar in Reaktion treten, aber in anderer Richtung, und einigen überhaupt jede Reaktionsfähigkeit abgeht.

Tabelle II[12]).

Nr.	Base	Zeit und Lösungsmittel	Erhaltene Produkte
1		4 Stunden Benzol	Kondensationsprodukt, wenig Diphenylmethanderivat
2		4 Stunden Benzol	Kondensationsprodukt, wenig Diphenylmethanderivat
3		3 Stunden Xylol	Diphenylmethanderivat
4		6 Stunden Xylol	Methylenchinon, wenig Diphenylmethanderivat
5		sofort Benzol	Kondensationsprodukt

[12]) Wenn nichts Besonderes vermerkt ist, wurden die Kondensationen in der Hitze ausgeführt.

Nr.	Base	Zeit und Lösungsmittel	Erhaltene Produkte
6		sofort Benzol	Methylenchinon und Diphenylmethanderivat
7		8 Stunden Xylol	keine Reaktion
8		3 Stunden Xylol	z. T. Diphenylmethanderivat, z. T. Ausgangsmaterial
9		5 Stunden Xylol	keine Reaktion
10		$1^1/_2$ Stunde Benzol	Kondensationsprodukt und viel Diphenylmethanderivat
11		2 Stunden Benzol	Kondensationsprodukt
12		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt

Nr.	Base	Zeit und Lösungsmittel	Erhaltene Produkte
13		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
14		5 Stunden Xylol	keine Reaktion
15		sofort in der Kälte Benzol	Kondensationsprodukt
16		sofort in der Kälte Benzol	Kondensationsprodukt
17		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
18		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
19		3 Stunden Xylol	Diphenylmethanderivat
20		6 Stunden Xylol	Keine Reaktion

Nr.	Base	Zeit und Lösungsmittel	Erhaltene Produkte
21		30 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
22		30 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
23		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt
24		20 Minuten Benzol	Kondensationsprodukt

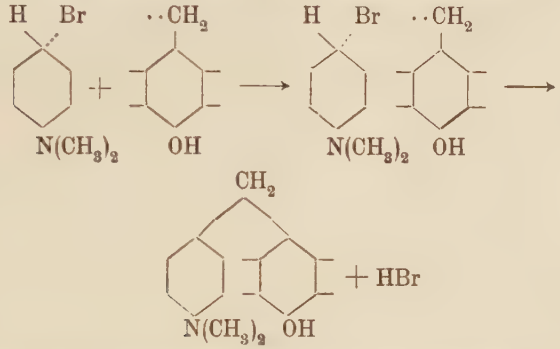
Die erforderlichen Basen stellten mit wenigen Ausnahmen die Farbwerke Höchst a. M. zur Verfügung. Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Alle Kondensationen wurden so ausgeführt, daß man zunächst die Komponenten in benzolischer Lösung zusammengab und beobachtete, ob eine Reaktion eintrat. War dies nach 5 Minuten nicht der Fall, so wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Trat auch da keine Umsetzung im Laufe einiger Stunden ein, so wurde die Kondensation in siedendem Xylol versucht. Meistens fand dann eine Reaktion statt, und es kam dabei fast regelmäßig zur Bildung des Diphenylmethanderivates.

Um den Einfluß der Substituenten zu verstehen, muß man sich zunächst ein anschauliches Bild von dem Reaktionsvorgang machen, der sich bei der Kondensation vollzieht. Im Dibrom-p-oxypseudocumylbromid ist das in der Seitenkette befindliche Brom, wie viele Versuche gezeigt haben, sehr locker gebunden. Ebenso sind auch die ortho- und paraständigen Wasserstoffatome sehr beweglich, was aus den verschiedensten Kondensationen und anderen Reaktionen hervorgeht.

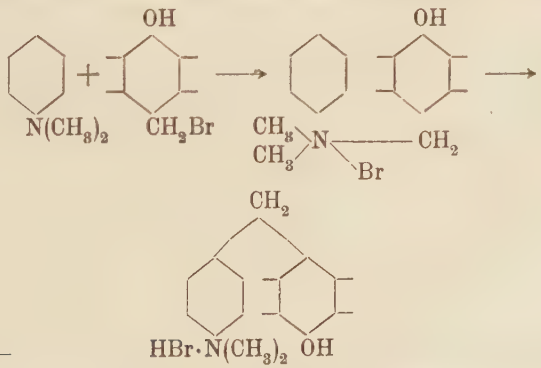
Man konnte also, wie es v. Auwers[13]) für möglich hält, annehmen, daß sich zunächst das locker gebundene Brom in der para-

Stellung zur Dimethylamidogruppe anlagert, worauf dann unter Bromwasserstoffabspaltung das Kondensationsprodukt entstehe:



Näher liegt indessen auf Grund der verschiedensten Beobachtungen der Gedanke, daß die Kondensation mit einer Anlagerung am Stickstoff beginnt. So vertritt Bamberger[14]) den Standpunkt, daß bei Substitutionsreaktionen aromatischer Amine die Amidogruppe selbst beteiligt sei. Bei Nitrierung und Sulfurierung primärer und sekundärer Amine soll zuerst Aminwasserstoff durch den Substituenten ersetzt werden und dieser nachträglich in den Benzolkern wandern. Bei tertiären Aminen fehlt der Aminwasserstoff, so daß bei ihnen eine primäre Substitution in der Seitenkette nicht möglich ist. Wohl aber kann die tertiäre Amingruppe als Substitutionsüberträger in Betracht kommen, indem sich zunächst mit ihrer Hilfe gewisse Additionsprodukte bilden und dann wiederum eine Wanderung in den Kern eintritt.

Nach dieser Auffassung würde also die Reaktion folgendermaßen verlaufen:



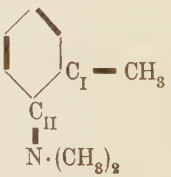
[13]) B. 57, 1051 (1924). [14]) B. 27, 856 (1894); B. 28, 400 (1895).

Für einen ganz analogen Vorgang liefert Karrer[15]) bei der Kupplung von tertiären Basen einen interessanten Wahrscheinlichkeitsbeweis. Auch v. Braun glaubt annehmen zu dürfen, daß alle im Benzolkern der aromatischen Amine sich abspielenden Umsetzungen, abgesehen von ganz brutalen Eingriffen, ihren Weg über den dreiwertigen, mehr oder weniger additionsfähigen Stickstoff nehmen[16]). Ebenso stimmen Hantzsch und Wieland bei Bromierungen für einen Reaktionsverlauf, der über den Stickstoff führt.

Diese Annahme erklärt, weshalb bestimmte Basen, insbesondere solche mit ortho-Substituenten und hoher Valenzbeanspruchung zu einer Kondensation nicht fähig sind. Für eine primäre Anlagerung am Stickstoff spricht auch, daß solche Basen, die sehr schwer oder auch unbeständige Jodmethylate geben, im allgemeinen auch mit dem Pseudophenol schwer oder gar nicht reagieren.

Ehe auf die Wirkung der Substituenten eingegangen wird, soll hier zuerst festgestellt werden, inwiefern die folgenden Beobachtungen mit der Struktur des Benzols in Einklang zu bringen sind. Die Verzögerung der Reaktion durch ortho-Substituenten deutet ebenso wie die Versuche der obengenannten Forscher darauf hin, daß die Reaktion am Stickstoff beginnt. Es werden also durch den Eintritt der Substituenten im Benzolkern Bedingungen geschaffen, die den Stickstoff bezüglich seines Valenzverbrauchs je nach der Stellung des Substituenten entweder entlasten oder belasten, so daß u. U. der zur Bildung eines Anlagerungsproduktes erforderliche Betrag nicht weiter vorhanden ist. Andererseits muß man bedenken, daß auch typisch sterische Hinderungen in Betracht kommen können, besonders bei orthosubstituierten Basen, also Hinderungen, die durch Raumerfüllung bedingt sind.

Orthoständiges Methyl kann demgemäß hemmend auf die Reaktion wirken, einerseits durch seine Raumerfüllung, andererseits, wie es sich auch v. Braun[17]) vorstellt, dadurch, daß es indirekt einen Teil der Stickstoffaffinität bindet. Wie sich die Valenzbeanspruchung des Methyls bis zum Stickstoff auswirkt, macht am besten folgendes Schema klar:



[15]) B. 48, 1398 (1915).
[16]) B. 51, 285 (1918).
[17]) B. 51, 285 (1918).

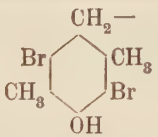
Das Methyl erfordert eine größere Affinität von seinem Kernkohlenstoff I als das Wasserstoffatom, das vorher an seiner Stelle war. Die Folge davon ist, daß das C-Atom II seine Valenzkräfte nach C I nicht mehr im alten Maße verwenden kann und sie daher mehr oder weniger dem Stickstoff zuwendet. Dieser wird dadurch zur Additionsreaktion weniger befähigt.

In bezug auf Valenzbeanspruchung ist die Methoxygruppe dem Methyl an die Seite zu stellen. Beide haben dem Stickstoff einen großen Teil seiner Affinität entzogen und gestatten sowohl hierdurch als auch durch ihre Raumerfüllung nur eine langsame und schwierige Anlagerung des Pseudocumylbromids.

Beim o-Chlordimethylanilin tritt die sonst übliche Kondensation nicht ein, das Reaktionsprodukt ist vielmehr das bekannte Diphenylmethanderivat. Wollte man diese Tatsache valenzchemisch erklären, so müßte man annehmen, daß das Chlor durch starke Valenzbeanspruchung ausgezeichnet ist; man hat aber Grund das Gegenteil zu glauben und man kommt zu dem Schluß, daß es sich hier um sterische Hinderungen handelt.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim o-Nitrodimethylanilin, nur daß hier an Stelle des Diphenylmethanderivates hauptsächlich ein polymeres Methylenchinon entsteht.

Die Bildung des Diphenylmethanderivates ist zu verstehen, denn bei allen schwierig verlaufenden Reaktionen, bei denen intermediär das Radikal



auftritt, erhält man dieses Produkt in mehr oder weniger großen Mengen. Man kann sich eine Entstehung so vorstellen, daß infolge der Raumerfüllung der Orthosubstituenten wohl noch eine Anlagerung des Broms, aber nicht mehr die des großen Pseudophenolrestes gestattet ist. Es kann also auch keine Wanderung in den Kern stattfinden und die in Gang gekommene Reaktion findet ihr Ende in Form eines Ausweichproduktes, das in diesen Fällen das Diphenylmethanderivat ist.

Warum im Falle des o-Nitrodimethylanilins statt des Diphenylmethanderivates das Methylenchinon entsteht, läßt sich zurzeit nicht erklären; es sei daher auf frühere Stellen hingewiesen[18]), wo man ebenfalls dieses hochschmelzende amorphe Produkt erhielt.

Wollte man die reaktionshindernde Wirkung der Orthosubsti-

[18]) A. 334, 266 (1904).

tuenten nur durch Raumerfüllung erklären, so müßte man von den parasubstituierten Dimethylanilinen überall eine glatte Reaktion erwarten. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, reagiert das p-Dimethyltoluidin sofort, ebenso tritt auch das p-Chlordimethylanilin sofort in Reaktion, jedoch in anderer Richtung, das p-Nitrodimethylanilin dagegen wird überhaupt nicht angegriffen. Man sieht also deutlich bei Paraderivaten, daß der Charakter von Substituenten von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Auffallend wirkt auch eine paraständige Karboxylgruppe hindernd auf die Kondensation; denn es hatte sich nach 3stündigem Kochen in Xylol zum Teil Diphenylmethanderivat gebildet, zum Teil wurde unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen, wogegen der p-Dimethylamidobenzaldehyd nicht die geringste Reaktion einging. Was die drei letztgenannten Substituenten gemeinsam haben, ist ihre Doppelbindung und es scheint hier der Grund zu liegen, weshalb sich diese Substituenten ganz anders verhalten als die einfachen.

Bei der Kondensation des 1, 2, 4-Dimethylxylidins macht sich die reaktionsbeschleunigende Wirkung des para-Methyls wenn auch nicht in dem Maße wie bei dem im folgenden behandelten 1, 2, 5-Dimethylxylidins bemerkbar, denn während die Reaktion bei dem Dimethyl-o-xylidin 4 Stunden erforderte, vollzog sich hierbei die Kondensation in $1^1/_2$ Stunden.

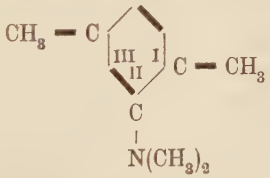
Dagegen ist es sonderbar, daß die Kondensation mit 1, 3, 4-Dimethylxylidin 2 Stunden erforderte. Hier mag aber mitspielen, daß wegen Substanzmangel die üblichen Konzentrationen nicht eingehalten werden konnten und man gezwungen war auf 1 Mol. Bromkörper 1 Mol. Base zu nehmen.

Obwohl die Metastellung zur Amidogruppe für die Kondensation sehr günstig ist, muß dennoch auch hier unter den Substituenten ein kleiner Unterschied gemacht werden. Methyl und Halogen verhalten sich gleich, denn die Reaktionen wickelten sich innerhalb 20 Minuten ab. Die Nitrogruppe dagegen läßt keine Reaktion auftreten. Hier liegt ein zweiter Fall vor, der das abnorme Verhalten der Nitrogruppe zeigt. So stellte auch H. Goldschmidt fest, daß bei Veresterungen die Nitrogruppe auch in Metastellung stark verzögernd wirkt. Nebenbei sei noch erwähnt, daß bei den früheren Versuchen mit primären Basen es nicht gelungen ist, eine Kondensation mit Dibrom-p-oxypseudocumylbromid herbeizuführen, wenn eine Nitrogruppe im Kern sitzt. Reaktionsbeschleunigend wirkten in Metastellung die Hydroxylgruppe sowie die freie Amidogruppe. Die Reaktion mit m-Dimethylphenylendiamin erfolgte beim Zusammengeben der Komponenten in der Kälte unter lebhaftem Erwärmen bis zum kurzen Aufsieden des Benzols.

Man könnte hier die berechtigte Frage aufwerfen, ob nicht die NH_2- bzw. die OH-Gruppe als Reaktionsüberträger mitgewirkt haben, denn v. Auwers und Michaelis machten beim Kuppeln von Phenoläthern mit Diazoniumsalzen die Beobachtung, daß manchmal der Alkylrest des Phenoläthers abgespalten und die freien Phenolazolfarbstoffe erhalten wurden. v. Auwers zog deshalb in Betracht, daß sich das Diazoniumsalz primär an die Alkoxygruppe anlagert. Sodann bewiesen v. Auwers und Jakob[19]), daß bei dem p-Dimethylphenylendiamin die Kondensation, die auch sofort eintrat, am Kern erfolgt. Bei der Metaverbindung erhält man neben der bei 175,5° schmelzenden Hauptmenge noch einen alkalilöslichen und stickstoffhaltigen Anteil, der bei 85°—90° schmolz und wegen seiner geringen Menge nicht umkristallisiert werden konnte. Es liegt daher die Möglichkeit vor, daß im Gegensatz zur para-Verbindung eine geringe Menge des N-Kondensationsproduktes entstanden ist.

Aus der v. Braunschen[20]) Betrachtung folgt, daß zwei parastän-Methyle sich weniger beeinflussen als zwei orthoständige. Der Kondensationsversuch mit 2, 5-Methyl-dimethylamidobenzol zeigte jedoch, daß der Einfluß der Metastellung zur Amidogruppe gar nicht so gering ist, wie man annehmen möchte. Während der Orthosubstituent die Reaktion auf 4 Stunden verzögerte, vollzog sich bei Gegenwart des zweiten Methyls in der Metastellung die Kondensation in so kurzer Zeit wie bei metasubstituierten Basen.

Die hier herrschenden Verhältnisse sind im Gegensatz zur Kondensation mit Dimethyl-o-toluidin etwas komplizierter und sollen auch an Hand eines Formelbildes erläutert werden.



Die Valenzen von C I werden, wie oben, vom Methyl I stark in Anspruch genommen; C II muß seine freigewordene Affinität nach C III richten, woraus sich ein für die Valenzkräfte des Stickstoffs und für die Reaktion günstiger Zustand ergibt. Dieser wird aber aus ganz analogen Gründen durch das orthoständige Methyl kompensiert. Die Kondensation muß infolgedessen mit normaler Geschwindigkeit verlaufen.

Anders liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Dichlordimethylanilin Nr. 19. Hier ist das metaständige Cl-Atom nicht im-

[19]) a. a. O. [20]) a. a. O.

stande, die starke Wirkung des der Amidogruppe benachbarten Chlors aufzuheben. Man kann daraus schließen, daß Chlor im Verhältnis zu Methyl weniger Affinität des C verbraucht, was auch aus anderen Gründen wahrscheinlich ist. Jedoch kann der Grund auch in stärkerer sterischer Hinderung durch das orthoständige Chlor liegen.

Die Kondensation des Tri-brompseudocumenols mit α-Dimethyl-naphthylamin und α-Diäthyl-naphthylamin gehören auch hierhin und bestätigen die von v. Braun[21]) gemachten Erfahrungen, daß Substituenten in 2- und 3-Stellung bezüglich ihres valenzchemischen Einflusses sich gegenseitig aufheben, denn die Reaktion geht mit normaler Geschwindigkeit vor sich.

Während eine Änderung der Substituenten im Benzolkern ein vielseitiges Bild gibt, scheint es keinen Unterschied zu machen, ob das tertiäre N-Atom mit diesen oder jenen Alkylen verbunden ist; denn Methyl-äthylanilin und Diallylanilin kondensieren ebenso schnell mit dem Pseudocumylbromid wie Dimethylanilin.

Einige Kondensationen sind hier nicht besonders erwähnt, da sie sich im großen und ganzen den vorher erwähnten theoretischen Erörterungen anschließen. Ihre Ergebnisse können aus Tabelle II ersehen werden.

Die Erfahrungen, die man bei den vorher geschilderten Untersuchungen gesammelt hatte, ließen es wünschenswert erscheinen, die Versuche auch auf heterocyklische Basen auszudehnen. Gewählt wurden hierfür einige Pyrazole und das Indazol, da diese Verbindungen unter anderen Gesichtspunkten im hiesigen chemischen Institut eingehend untersucht worden sind.

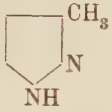
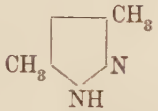
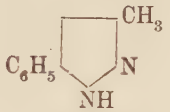
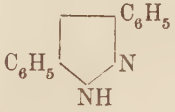
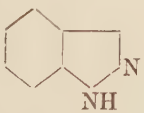
Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III zusammengestellt. (Siehe nebenstehende Tabelle III.)

Nach der Laarschen Oszillationstheorie wechselt in den Pyrazolen ein Wasserstoffatom seine Stellung dauernd zwischen den beiden Stickstoffatomen unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindungen, also z. B.

Nach den neueren Anschauungen über das Wesen der Tautomerie liegt es dagegen näher, einen Gleichgewichtszustand zwischen beiden Formen anzunehmen. Die Lage des Gleichgewichtes wird dabei einmal

[21]) a. a. O.

Tabelle III.

Nr.	Base	Zeit und Lösungsmittel	Erhaltene Produkte
1		30 Minuten Benzol	2 Isomere des Kondensationsproduktes
2		sofort in der Kälte Benzol	Kondensationsprodukt
3		1 Stunde Benzol	2 Isomere des Kondensationsprodukte
4		3 Stunden Xylol	Kondensationsprodukt
5		verschiedene Methoden und Lösungsmittel	keine Reaktion

von der Natur und Stellung der Substituenten, und zweitens von den äußeren Bedingungen abhängen.

Im 3-Methylpyrazol ist eine Methylgruppe dem Stickstoff benachbart, die, wie oben dargelegt, durch ihre größere Valenzbeanspruchung bewirkt, daß dem neben ihr befindlichen Stickstoffatom mehr Affinität verbleibt, wodurch die Kondensation an dieser Stelle erleichtert werden kann. Andererseits könnte aber das Methyl durch seine Raumerfüllung hemmend auf die Vereinigung der Komponenten wirken. Es wird daher von dem anderen Stickstoffatom nicht so bevorzugt sein, daß an ihm allein der Angriff des Pseudophenols erfolgt, sondern man wird die Bildung zweier Isomeren erwarten dürfen.

Dies ist tatsächlich der Fall. Das Mengenverhältnis der Isomeren ist wie 1:3. Welches von ihnen die Substanz in Nachbarstellung enthält, läßt sich nicht ohne weiteres sagen; auf eine Entscheidng dieser Frage wurde verzichtet, da sie außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Während die Umsetzung des Monomethyl-pyrazols mit dem Pseudophenol $^1/_2$ Stunde erforderte, trat sie beim 3, 5-Dimethyl-pyrazol sofort ein. Daraus folgt, daß von den oben erwähnten beiden Faktoren, die für die Wirkung des Methyls in Frage kommen, der valenzchemische überwiegt, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht.

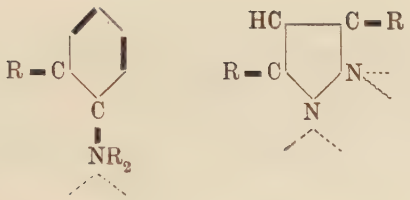
Um andererseits die sterische Hinderung stärker hervortreten zu lassen, wurden Kondensationen mit 3-Methyl-5-phenyl-pyrazol und mit Diphenyl-pyrazol versucht. Mit dem erstgenannten war 1stündiges Kochen in Benzol nötig, wobei 2 Isomere erhalten wurden. Das in größeren Mengen entstandene schmolz bei 182°—184°, während nur sehr wenig eines bei 197°—198° schmelzenden Körpers erhalten wurde. Die Frage nach der Struktur der beiden Körper, d. h. in welchem z. B. der Pseudophenolrest in Nachbarschaft zum Phenyl getreten ist, muß ebenfalls vorläufig offen bleiben.

Sehr schwierig vollzog sich die Kondensation mit 3, 5-Diphenyl-pyrazol, denn es war 3stündiges Kochen in Xylol erforderlich. Beide Stickstoffe sind valenzchemisch und stereochemisch gleich berechtigt. Durch die Orthostellung der umfangreichen Phenylreste überwiegen die sterischen Momente die valenzchemischen, so daß die Verzögerung der Reaktion auf rein stereochemischen Einfluß zurückzuführen sein wird.

Merkwürdig verhielt sich das Indazol gegen alle Kondensationsversuche, die auf die verschiedenste Art angestellt wurden. Als das Dibrom-p-oxypseudocumylbromid auf das freie Indazol ohne Einwirkung blieb, suchte man eine Kondensation zu erzwingen, indem man Indazolsilber mit Dibrompseudocumyljodid zunächst 2 Tage auf der Schüttelmaschine in benzolischer Lösung schüttelte, jedoch trat nicht die geringste Reaktion ein. 8stündiges Kochen des Jodids mit Indazolsilber führte ebenfalls zu keinem Ergebnis. Das Verhalten des Indazolsilbers ist um so wunderbarer, als es sonst mit allen möglichen Halogenverbindungen zum Teil spielend leicht reagiert.

Wenn man das Indazol mit dem α-Dimethyl-naphtylamin und mit den Pyrazolderivaten vergleicht, hätte man unbedingt eine Kondensation erwarten sollen. Allem Anscheine nach liegen demnach die stereochemischen Verhältnisse im Indazol anders als es seine Formel darstellt.

Zusammenfassend darf man sagen, daß im Gegensatz zu den Benzolderivaten bei den Pyrazolen Orthosubstituenten auf Kondensationen fördernd wirken infolge ihrer Valenzbeanspruchung, wie es folgendes Vergleichsschema noch einmal vor Augen führen soll:



daß dagegen rein stereochemisch keine Unterschiede bestehen.

III.

Zur Ergänzung der vorhergehenden Versuche wurden noch einige Basen auf ihre Fähigkeit zur Kuppelung mit Diazoniumsalzen und zur Bildung von Nitrosoderivaten geprüft.

Da nach Karrer[22]) der Kuppelungsprozeß sehr wahrscheinlich über Anlagerungsprodukte des tertiären Stickstoffs führt, so mußten sich bei der Kuppelung dieser Basen ganz analoge Resultate bezüglich sterischer Hinderungen ergeben. Ebenso war bei Nitrosierungen ein ähnliches Resultat zu erwarten.

Einen Überblick über die Ergebnisse unter Einschluß einiger Beobachtungen anderer Forscher, geben die folgenden Tabellen IV und V.

(Siehe umstehende Tabellen IV und V.)

Werner erwähnt in seinem Lehrbuch der Stereochemie[29]), daß allgemein orthosubstituierte Dimethylanilinbasen sich weder mit Diazoniumsalzen zu Azokörpern paaren, noch mit salpetriger Säure Nitrosoderivate geben. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß dieser Ausspruch einer starken Einschränkung bedarf, und auch bei diesen Reaktionen die Natur der Substituenten eine große Rolle spielt. Allerdings hatten sich Baeyer und seine Schüler vergeblich bemüht, das Dimethyl-o-toluidin mit Diazoniumchlorid zu kuppeln, aber Hantzsch[30]) hatte mehr Glück und gelangte zu dem betreffenden Azokörper. Schon früher war die Kupplung mit p-Nitrodiazoniumchlorid gelungen, was auf die größere Reaktionsfähigkeit dieser Diazoverbindungen zurückzuführen ist. Ebenso kuppelt das α-Dimethyl-naphtylamin, und auch aus dem Dimethyl-o-anisidin entsteht ein gefärbtes Produkt, das aller Wahrscheinlichkeit nach ein Azokörper war, wenn auch der Azokörper bis jetzt nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte. Mit p-Nitrodiazobenzolchlorid trat die Kupplung ohne Schwierigkeit ein.

---

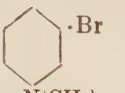
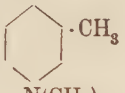
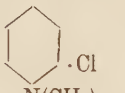
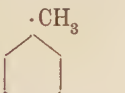
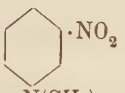
[22]) B. 48, 1398 (1915).
[29]) S. 428 (1904).
[30]) B. 48, 176 (1915).

Tabelle IV. Azokörper.

Nr.	Base	Kuppelung mit Phenyldiazoniumchlorid	Kuppelung mit *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid	Nr	Base	Kuppelung mit Phenyldiazoniumchlorid	Kuppelung mit *p*-Nitrophenyldiazoniumchlorid
1		Azokörper [23]	Azokörper [24]	7		keine Reaktion	keine Reaktion
2		Azokörper [25]	Azokörper	8		keine Reaktion	keine Reaktion
3		intensiv gefärbtes Öl	wenig erhalten	9		keine Reaktion	keine Reaktion
4		Vermutlich Azokörper (nicht rein erhalten)	Azokörper	10		keine Reaktion	keine Reaktion
5		keine Reaktion	keine Reaktion	11		Azokörper [26]	nicht untersucht
6		Azokörper	nicht untersucht				

[23]) Hantzsch, B. 48, 176 (1915).
[24]) Bamberger, B. 28, 843 (1895).
[25]) B. 33, 3479 (1900).
[26]) Eiker, B. 23, 3803 (1890).

Tabelle V. Nitrosoderivate.

Nr.	Base	Erhalten	Nr.	Base	Erhalten
1		keine Reaktion	5		Nitroso-körper
2		Nitroso-körper[27])	6		keine Reaktion
3		keine Reaktion	7		keine Reaktion
4		Nitroso-körper[28])			

Dagegen verhindern Cl und NO_2 die Reaktion vollständig, auch bei Anwendung von p-Nitrodiazoniumchlorid.

Ähnliche Unterschiede scheinen hinsichtlich der para-Verbindungen zu bestehen; wenigstens gelangen, wenn auch nur unvollkommen, Kupplung mit Dimethyl-p-toluidin, während sich p-Chlor- und p-Nitrodimethylanilin als gänzlich indifferend erwiesen.

Daß m-Dimethyltoluidin kuppelt, war mit Bestimmtheit vorauszusehen, aber auch das m-Brom-dimethylanilin ist kupplungsfähig, während eine metaständige Nitrogruppe das Dimethylanilin indifferent macht. Ob der Unterschied im Verhalten des para-Chlor und des meta-Brom auf der Stellung oder der Natur des Halogens beruht, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, doch dürfte die erste Annahme mehr Wahrscheinlichkeit besitzen.

---

[27]) B. 12, 1825, 1797 (1879).
[28]) B. 21, 3125 (1888).

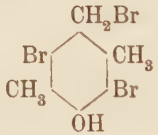
Nitrosierung findet, wie Tabelle V zeigt, im allgemeinen bei den substituierten Dimethylanilinen noch schwieriger statt, denn von den untersuchten Körpern ließ sich nur das Dimethyl-α-naphthylamin und das m-Brom-dimethylanilin nitrosieren. Die Reaktionsfähigkeit des Naphthalinderivates ist überraschend, da es sich als Orthoderivat dem o-Dimethyltoluidin anschließen sollte, das indifferent ist.

Im übrigen ist das Verhalten der einzelnen Basen gegen salpetrige Säure dem gegen Diazoverbindungen analog.

Da man sowohl bei Kuppelung wie bei der Nitrosierung sich den Reaktionsmechanismus in der gleichen Weise vorstellen kann wie bei den Kondensationen mit Tribrompseudocumenol, so erübrigt es sich hier, nochmals in theoretische Erörterungen einzutreten; es genügt vielmehr, auf die betreffenden Darlegungen im zweiten Teil dieser Arbeit hinzuweisen.

Experimenteller Teil.

Für die Darstellung des Ausgangsmaterials, des Dibrom-p-oxy-pseudocumylbromids



wurde die Vorschrift von Auwers und Marwedel[31]) in einigen Punkten, besonders in bezug auf Konzentration der Lösungsmittel, etwas abgeändert.

2 g des durch Destillation gereinigten Pseudocumenols werden in einer runden Glasschale mit 1 ccm absolutem Eisessig befeuchtet und möglichst schnell mit einer Mischung von 8 ccm Brom und 2 ccm absolutem Eisessig versetzt. Die Reaktion verläuft unter heftigem Spritzen und unter starker Entwicklung von Brom- und Bromwasserstoffdämpfen.

Auf diese Weise werden 10 g in Portionen von je 2 g verarbeitet. Der Inhalt der einzelnen Schälchen wird in eine Porzellanschale gegossen und nach dem Erstarren auf dem Wasserbade 8 bis 10 Minuten erwärmt.

Sind Brom und Eisessig vollständig trocken, so hat man die Bildung des rotgefärbten Nebenproduktes, eines Diphenylmethanderivates, wenig zu befürchten, und das Pseudophenol läßt sich dadurch leichter reinigen.

---

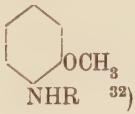
[31]) B. 28, 2902 (1895).

Wenn die Masse erstarrt ist, streicht man sie mehrmals auf Ton ab, bis sie eine hellrote bis gelbe Farbe angenommen hat. Zum Schluß kristallisiert man aus einem Gemisch von absolutem Eisessig und Benzin vom Siedepunkt 100° um, wobei jedesmal filtriert werden muß, damit die kleinen Anteile des rot gefärbten Nebenproduktes beseitigt werden. Dabei ist noch zu bemerken, daß der zum Umkristallisieren benutzte Eisessig völlig trocken sein muß und kein Essigsäureanhydrid enthalten darf, da sonst einerseits der dem Bromid entsprechende Oxyalkohol und das Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5°, andererseits das Diacetat des Alkohols entstehen können.

Mit diesen Vorsichtsmaßregeln erhält man das Dibrom-p-oxy-pseudocumylbromid als rein weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 125° bis 126°.

1. Kondensationsversuche mit primären Basen.

Derivat des o-Anisidins:



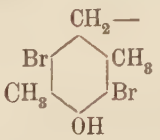
[32])

Man läßt zu einer konzentrierten benzolischen Lösung von o-Anisidin (2 Molgew.) bei 40°—50° eine konzentrierte Lösung des Bromids (1 Molgew.) im gleichen Mittel langsam zutropfen, wobei man öfters umschüttelt. Man saugt den Niederschlag, der einen Teil des Kondensationsproduktes enthält und im übrigen aus bromwasserstoffsaurem Anisidin besteht, ab, und vertreibt das anhaftende Benzol auf dem Wasserbade. Man verreibt das Gemisch hierauf zunächst mit Wasser, dann mit verdünnter Salzsäure, und erhält, nachdem man den Rückstand mit verdünnter Sodalösung verrieben hat, das freie Kondensationsprodukt in Form weißer Flöckchen.

Den im Benzol verbliebenen Anteil des Kondensationsproduktes fällt man durch Einleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat aus und setzt die Base wie oben in Freiheit.

---

[32]) R. bedeutet das Radikal



Das N-Dibrom-p-oxypseudocumyl-o-anisidin ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Äthylalkohol, Methylalkohol und Ligroin.

Aus einem Gemisch von Benzol und Benzin vom Siedepunkt 100° kristallisiert die Substanz in weißen Prismen, die bei 161°—162° schmelzen.

0,1100 g Substanz: 0,1002 g AgBr.

$C_{16}H_{17}O_2NBr_2$. Ber.: Br 38,5 Gef.: Br 38,8.

Die Darstellung der beiden folgenden Kondensationsprodukte aus p-Anisidin und aus 6-Chlor-o-toluidin gestaltete sich ganz analog der des beschriebenen Körpers.

Derivat des p-Anisidins:

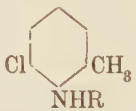
Die Verbindung befand sich bis auf geringe Spuren im Filtrat. Mit verdünnter Natronlauge gibt sie ein schwer lösliches Natriumsalz, das bei 90°—92° unter Zersetzung schmilzt.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim o-Anisidinderivat, nur löst sich die Substanz in heißem Ligroin vom Siedepunkt 100°. Aus diesem Mittel kristallisiert der Körper in schwach gelblich gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 141°—142°.

0,0862 g Substanz: 4,15 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{16}H_{17}O_2NBr_2$. Ber.: Br 38,5 Gef.: Br 38,5.

Derivat des 6-Chlor-o-toluidins:



Das Kondensationsprodukt befand sich im Filtrat und wurde aus einem Gemisch von Benzol und Benzin, Siedepunkt 100°, umkristallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 191,5°—192,5°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Benzin.

0,1022g Substanz.

$C_{16}H_{16}ONBr_2Cl$. Ber.: AgCl + AgBr 0,1225 g Gef.: 0,1222 g.

Die hier beschriebenen Substanzen wurden mit einigen anderen der Spaltung mit Natronlauge unterworfen. Die Ergebnisse sind im theo-

retischen Teil behandelt, während an dieser Stelle die praktische Ausführung folgen soll.

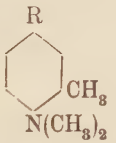
0,5 g Kondensationsprodukt wurden in 5 ccm 5%iger Natronlauge gelöst und eine Stunde am Rückflußkühler gekocht und dann abgekühlt.

Nach Beendigung des Versuches wurde die Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Kohlensäure ausgefällt. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet.

Da man es regelmäßig mit ungespaltener Base und dem Diphenylmethanderivat zu tun hatte, wurde der Niederschlag in absolutem Äther gelöst und Salzsäuregas eingeleitet. Das unveränderte Kondensationsprodukt fiel als Chlorhydrat und wurde nach dem Trocknen als solches zur Wägung gebracht; im Filtrat erhielt man durch Eindunsten das Diphenylmethanderivat.

2. Kondensationsversuche mit tertiären Basen.

Derivat des Dimethyl-o-toluidins:



Man löste 1 Molgew. des Bromkörpers und 2 Molgew. des o-Dimethyltoluidins in möglichst wenig Benzol und erhitzte auf dem Wasserbade. Nach den ersten 10 Minuten hatte sich bereits eine kleine Menge Kondensationsprodukt gebildet, was man leicht feststellen konnte, indem man eine kleine Probe auf ein Uhrglas goß, das Benzol verdampfte und prüfte, wieviel sich von dem schmierigen Rückstand in verdünnter Natronlauge löst. Nach 4stündigem Kochen war keine Spur Pseudophenol mehr vorhanden und das Reaktionsprodukt vollkommen alkalilöslich.

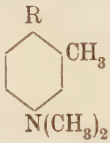
Nach dem Verdampfen des Benzols blieb ein intensiv violett gefärbter, schmieriger Rückstand, den man mehrmals mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Wasser verrieb. Das jetzt schon etwas zähere Produkt löste man dann in verdünnter Natronlauge und fällte mit verdünnter Essigsäure wieder aus. Da man auch nach wiederholtem Umfällen eine schmierige Masse erhielt, die sich nicht umkristallisieren ließ, wurde die Base in Äther gelöst und als Chlorhydrat gefällt und analysiert.

0,0818 g Substanz.

$C_{18}H_{21}ONBr_2 \cdot HCl$. Ber.: AgCl + AgBr 0,0916 g Gef.: 0,0914 g.

Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein kleiner Rückstand, der als das Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5° erkannt wurde.

Derivat des Dimethyl-m-toluidins:



Die Kondensation wurde ebenso wie bei dem o-Dimethyltoluidin ausgeführt.

In den ersten 5 Minuten bildeten sich Kristalle, des in Benzol schwer löslichen Bromhydrats des Kondensationsproduktes und nach 20 Minuten war die Reaktion beendet. Das ausgefallene Salz wurde abfiltriert und das Filtrat zum größten Teil eingedampft. Die letzten Reste Benzol vertrieb man im Luftstrom, wobei man einen mit m-Dimethyltoluidin verunreinigten Kristallbrei erhielt. Nach mehrmaligem Verreiben mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure vereinigte man diesen Teil mit dem ausgefallenen Bromhydrat, löste in verdünnter Natronlauge, fällte wieder mit verdünnter Essigsäure und kristallisierte aus Alkohol um.

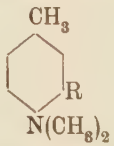
Man gewann so die freie Base als schmutzige filzartige Kristalle, die konstant bei 144° schmelzen. Die Substanz löst sich leicht in Äther und Benzol, schwer in Alkohol und in Benzin, jedoch leicht in der Hitze.

0,1071 g Substanz: 3,1 ccm N, t 17°, Druck 725 mm.

$C_{18}H_{21}ONBr_2$. Ber.: N 3,3 Gef.: N 3,2.

Die Darstellung und Aufarbeitung der folgenden Körper gestaltete sich im wesentlichen wie bei den beiden vorher erwähnten, sofern nicht eine besondere Vorschrift angegeben wird.

Derivat des Dimethyl-p-toluidins:



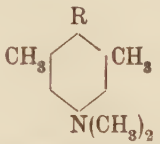
Die Kondensation trat in siedendem Benzol sofort ein und verlief quantitativ.

Aus Alkohol scheidet sich der Körper als rosa gefärbtes Kristallpulver aus, das in kaltem Benzol und Äther leicht, in heißem Benzin und Alkohol mäßig löslich ist. Schmelzpunkt 149°—151,5°.

0,1128 g Substanz: 5,3 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{18}H_{21}ONBr_2$. Ber.: Br 37,4 Gef.: Br 37,5.

Derivat des Dimethyl-sym. m-xylidins:

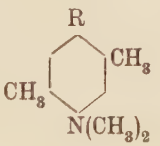


Die Kondensation war nach 20 Minuten beendet. Da sich die Substanz schwer umkristallisieren ließ, wurde sie in absolutem Äther gelöst und daraus als Chlorhydrat gefällt. Schmelzpunkt 207°—209° unter Zersetzung.

0,1004 g Substanz:

$C_{19}H_{23}ONBr_2 \cdot HCl$. Ber.: AgBr + AgCl 0,1091 g Gef.: 0,1095 g.

Derivat des Dimethyl-p-xylidins:



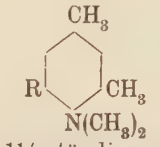
Nach 20 Minuten langem Kochen in Benzol fiel das Kondensationsprodukt teils als Bromhydrat, teils als freie Base aus.

Schwer löslich in Äther, Benzol und Alkohol in der Kälte, in der Hitze leichter mit Ausnahme von Benzol. Aus Alkohol erhält man den Körper in kleinen Kriställchen vom Schmelzpunkt 147°.

0,1010 g Substanz: 0,0855 g AgBr.

$C_{19}H_{23}NOBr_2$. Ber.: Br 36,2 Gef.: Br 36,0.

Derivat des Dimethyl-1,2,4-xylidins:

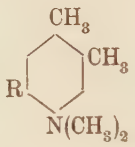


Zur Kondensation war $1^1/_2$ stündiges Kochen in Benzol erforder-

lich. Das Kondensationsprodukt fiel zum Teil als Bromhydrat aus. Aus Benzin umkristallisiert, schmilzt die freie Base bei 146°—147°. Leicht löslich in der Kälte in Äther, schwer in allen anderen Lösungsmitteln.

0,0600 g Substanz: N = 1,8 ccm 16°, Druck 745,5 mm.
$C_{19}H_{23}ONBr_2$. Ber.: N 3,2 Gef.: N 3,4.

Derivat des Dimethyl-1,3,4-xylidins:

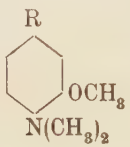


Wegen Substanzmangel wurden hier 1 Mol. Base auf 1 Mol. Bromkörper genommen. Nach 2stündigem Kochen in Benzol fiel das Kondensationsprodukt als Bromhydrat.

Die freie Base bildet aus Benzin umkristallisiert, ein rosa gefärbtes Kristallpulver, das bei 144°—145° schmilzt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei den vorher beschriebenen Körpern.

0,1542 g Substanz: N = 4,45 ccm t 15°, Druck 741 mm.
$C_{19}H_{23}ONBr_2$. Ber.: N 3,2 Gef.: N 3,3.

Derivat des Dimethyl-o-anisidins:



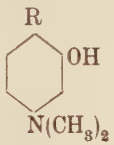
Die Reaktion verlief ebenso langsam wie die Kondensation mit o-Dimethyltoluidin, und war erst nach 4stündigem Kochen in Benzol beendet.

Neben dem Kondensationsprodukt erhielt man noch das Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5° in geringen Mengen, von dem

man die Base über das Chlorhydrat trennte. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, schmolz der Körper bei 120°—122°. Weißes Kristallpulver, in der Kälte leicht löslich, in Äther und mäßig in Benzol, schwer in Alkohol.

0,1064 g Substanz: 0,0905 g AgBr.
$C_{18}H_{21}O_2Br_2N$. Ber.: Br 36,0 Gef.: Br 36,2.

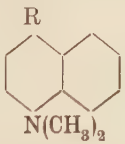
Derivat des Dimethyl-m-amidophenols:



Beim Zugeben des m-Dimethyl-amidophenols zu der siedenden Benzollösung des Bromkörpers erhielt man sofort ein schwarzes, schmieriges Produkt. Nach dem Reinigen kristallisierte man aus Alkohol um, aus dem sich die Verbindung als graues Pulver vom Schmelzpunkt 154,5°—155° ausschied. Schwer löslich in der Kälte in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol.

0,1168 g Substanz: 0,1016 g AgBr.
$C_{17}H_{19}O_2Br_2N$. Ber.: Br 37,2 Gef.: Br 37,0.

Derivat des Dimethyl-α-naphtylamins:

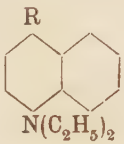


Das Reaktionsprodukt fiel als Öl aus, und nach 30 Minuten war die Reaktion zu Ende.

Nach öfterem Umkristallisieren aus Alkohol erhielt man weiße Kriställchen vom Schmelzpunkt 173°. Leicht löslich in Äther, schwer in Benzol und Alkohol. Daneben waren noch kleine Mengen des Diphenylmethanderivats entstanden.

0,1142 g Substanz: 0,0920 g AgBr.
$C_{21}H_{21}OBr_2N$. Ber.: Br 34,5 Gef.: Br 34,3.

Derivat des Diäthyl-α-naphtylamins:



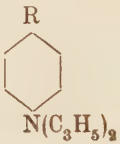
Die Kondensation verlief ganz analog der mit α-Dimethylnaphtylamin.

Das Kondensationsprodukt wurde in absolutem Äther gelöst und als Chlorhydrat gefällt. Schmelzpunkt 225°.

0,1254 g Substanz.

$C_{23}H_{25}OBr_2N \cdot HCl$. Ber.: AgCl + AgBr 0,1234 Gef.: 0,1230 g.

Derivat des Diallylanilins:



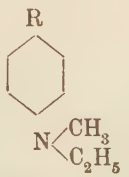
Die Reaktion trat sofort beim Zugeben der Komponenten ein und war nach gelindem Erwärmen zu Ende.

Da das schmierige Produkt nicht zur Kristallisation zu bringen war, wurde es mehrmals in verdünnter Natronlauge gelöst und mit verdünnter Essigsäure zurückgefällt, worauf man es in das Pikrat überführte, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol konstant bei 182° schmolz.

0,1168 g Substanz: 11°, 739 mm Druck, 8,1 ccm Stickstoff.

$C_{27}H_{26}O_8N_4Br_2$. Ber.: N 8,1 Gef.: N 8,0.

Derivat des Methyl-äthyl-anilins:

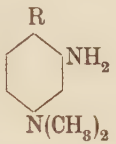


Da nur wenig Methyl-äthylanilin zur Verfügung stand, wurde diesmal auf 1 Mol. Bromkörper nur 1 Mol. Base genommen.

Beim Zusammengehen und Erwärmen der Komponenten schied sich innerhalb 20 Minuten das Kondensationsprodukt als Bromhydrat ab. Es wurde aus absolutem Eisessig umkristallisiert und schmolz bei 140° unter Zersetzung.

0,1282 g Substanz: 0,1423 g AgBr.
$C_{18}H_{22}ONBr_3$. Ber.: Br 47,2 Gef.: Br 47,2.

Derivat des Dimethyl-m-phenylendiamins:

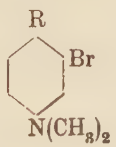


Als man auf zwei Molgewichte m-Dimethyl-phenylendiamin 1 Mol. Pseudophenol in benzolischer Lösung in der Kälte zusammengab, erwärmte sich die Lösung bis fast zur Siedehitze und ein Teil des Kondensationsproduktes schied sich als Bromhydrat zusammen mit dem Salz der nicht umgesetzten Base aus, während der größte Teil in Lösung blieb.

Nach dem Verdampfen des Benzols wurde das schmierige Produkt wie üblich weiterverarbeitet. Filzige Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Benzin. Schmelzpunkt 175°.

0,1284 g Substanz: 17,5°, 745 mm Druck, 7,6 ccm Stickstoff.
$C_{17}H_{20}ON_2Br_2$. Ber.: N 6,5 Gef.: N 6,7.

Derivat des m-Brom-dimethylanilins:



Nach 20 Minuten war die Reaktion beendet. Das Reaktionsprodukt fiel zum Teil als Bromhydrat aus, zum Teil wurde es durch Verdampfen der Benzollösung gewonnen.

Mit verdünnter Natronlauge gibt der Körper ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz. Die freie Base ist leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Alkohol, dagegen leicht in der Hitze.

Aus Alkohol erhält man den Körper in filzigen Nadeln vom Schmelzpunkt 136°—137°.

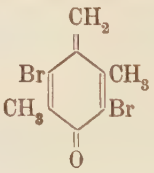
0,1113 g Substanz: 6,8 ccm n/10 $AgNO_3$.

$C_{17}H_{15}ONBr_3$. Ber.: Br 48,7 Gef.: Br 48,9.

Kondensationsversuch mit p-Chlor-dimethylanilin.

Gab man p-Chlor-dimethylanilin zu der siedenden benzolischen Lösung des Bromids, so trat sofort eine Reaktion ein. Nach dem Verdampfen des Benzols wurde der ausgefallene Anteil mit dem in Lösung gebliebenen Produkt zunächst mit verdünnter Salzsäure verrieben und dann mit verdünnter Natronlauge behandelt. Ein kleiner Teil ging dabei in Lösung, während der größte Teil unlöslich in Natronlauge war.

Der in Natronlauge lösliche Anteil wurde als das Diphenylmethanderivat vom Schmelzpunkt 234,5° erkannt; der unlösliche wurde mehrmals mit Benzol ausgekocht. Man erhielt so ein graues Pulver, das sich bei 220° zu zersetzen begann und keinen Stickstoff enthielt. Der Analyse und dem Verhalten nach zu schließen, lag ein Polymeres des Methylenchinons

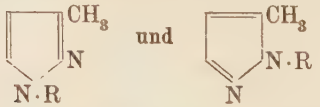


vor.

0,1023 g Substanz: 0,1210 g AgBr.

$C_9H_8OBr_2$. Ber.: Br 54,8 Gef.: Br 54,5.

Aus 3-Methyl-pyrazol:



Man gab wie bei den vorhergenannten Kondensationen auf 1 Molgew. Dibrom-p-oxypseudocumylbromid 2 Molgew. Pyrazol in Benzol.

Nach dem Erhitzen auf dem Wasserbade fiel nach kurzer Zeit ein Teil des Kondensationsproduktes als Bromhydrat aus, während in der Mutterlauge ein Gemisch von beiden Isomeren blieb.

Dank der verschiedenen Löslichkeit in Alkohol ließen sich diese voneinander trennen, da die Substanz vom Schmelzpunkt 183° schwerer darin löslich ist.

Man kristallisierte 3—4mal aus Äthylalkohol um und erhielt so das eine Isomere vom Schmelzpunkt 183°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Alkohol.

Die andere isomere Verbindung setzte man aus ihrem Bromhydrat durch Lösen in Natronlauge und Wiederausfällen in Freiheit und kristallisierte sie aus Benzol, dem man etwas Benzin zugesetzt hatte, um, bis der Schmelzpunkt bei 206° konstant wurde. Der Körper bildet weiße, filzige Nädelchen und gibt mit dem andern gemischt, eine Schmelzpunktsdepression von 15°.

Analyse des bei 206° schmelzenden Körpers:

0,1076 g Substanz: 0,1078 g AgBr.

$C_{13}H_{14}ON_2Br_2$. Ber.: Br 42,7 Gef.: Br 42,6.

Analyse des Isomeren bei 183°:

0,0692 g Substanz: 0,0696 g AgBr.

$C_{13}H_{14}ON_2Br_2$. Ber.: Br 42,7 Gef.: Br 42,8.

Derivat des 3,5-Dimethyl-pyrazols:

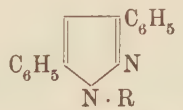
Im Gegensatz zu der vorhergenannten Kondensation trat hier die Reaktion schon in der Kälte ein, worauf noch ein wenig auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Mehrmals ausgekocht mit Aceton und Benzol schmolz der Körper bei 248°—249° unter Zersetzung.

0,1350 g Substanz: 0,1304 g AgBr.

$C_{14}H_{16}ON_2Br_2$. Ber.: Br 41,2 Gef.: Br 41,1.

Derivat des 3,5-Diphenyl-pyrazols:



Zur Darstellung des Dibrom-p-oxypseudocumyl-3,5-diphenyl-pyrazols löste man 1 Molgew. Pseudophenol und 2 Molgew. 3,5-Diphenyl-pyrazols in Xylol und erhitzte 3 Stunden im Ölbad. Die Abscheidung des Kondensationsproduktes als Bromhydrat erfolgt sehr langsam. Der größte Teil fiel aus dem Filtrat beim Abkühlen und

Kratzen mit dem Glasstab in schönen Kristallen aus. Zum Schluß kristallisierte man den Körper aus Alkohol um. Weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 165°—167°.

0,1004 g Substanz: 0,0738 g AgBr.

$C_{24}H_{20}ON_2Br_2$. Ber.: Br 31,2 Gef.: Br 31,3.

Versuche mit Indazol.

Zunächst wurden 2 Molgew. Indazol und 1 Molgew. Bromid 4 Stunden in Xylol gekocht, wobei keine Reaktion eintrat.

Hierauf schüttelte man in benzolischer Suspension 1 Molgew. Bromid mit 1 Molgew. Indazosilber 2 Tage, was ebenfalls keine Reaktion herbeiführte.

Nach 8stündigem Kochen des Indazolsilbers mit dem Jodid in Xylol konnte man auch nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewinnen.

Bei allen Reaktionen war es also nicht gelungen, das betreffende Indazolderivat zu erhalten.

3. Kuppelung von Diazoverbindungen mit tertiären Basen.

Zunächst stellte man sich nach der Vorschrift von Bucherer[33]) eine Lösung von p-Nitrophenyldiazoniumchlorid in folgender Weise her:

2 g para-Nitranilin werden mit 2,6 g konzentrierter Salzsäure und 3,2 g Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Gleichzeitig vermischt man 80 g Eis, 1,3 g konzentrierte Salzsäure und eine Lösung von 1,2 g $NaNO_2$ in 9 ccm H_2O. Nachdem diese Mischung gut durchgerührt ist, so daß eine vollständige Umsetzung zwischen Nitrit und Salzsäure stattgefunden hat, läßt man die noch warme Lösung des p-Nitranilinchlorhydrats in die kalte Mischung unter gutem Umrühren einlaufen. Nach kurzer Zeit hat sich alles bis auf wenige Flocken gelöst, von denen man abfiltriert.

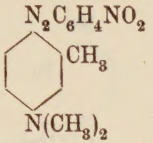
Man läßt dann noch $^1/_4$ Stunde in der Kälte stehen und prüft mit einigen Tropfen Dimethylanilin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat auf Kuppelfähigkeit der Diazolösung.

Die Kuppelung wurde so ausgeführt, daß man zu einer wässerig-alkoholischen oder acetonischen Lösung der Basen bei Gegenwart von Natriumacetat die Diazolösung langsam unter Umrühren zufließen ließ.

---

[33]) Z. ang. Ch. 877 (1907).

Dimethyl-m-toluidin mit p-Nitrophenyldiazoniumchlorid:



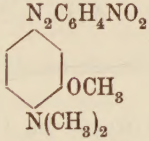
Das 4-Dimethylamido-2-methyl-4-nitrazobenzol fiel als rotbraune, schmierige Masse aus, die man abfiltrierte, mit Alkohol nachwusch und aus Alkohol umkristallisierte.

Rotbraune, filzige Nadeln vom Schmelzpunkt 179,5°—180,5°, in der Kälte schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr leicht in der Hitze in Äther und Benzol, schwer in Alkohol.

0,0495 g Substanz: 8,75 ccm, N 17°, 742 mm Druck.

$C_{15}H_{16}N_4O_2$. Ber.: N 19,7 Gef.: N 19,9.

Dimethyl-o-anisidin und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid:

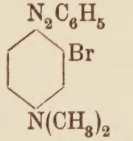


Aus Alkohol erhält man das 4-Dimethylamido-3-methoxy-4-nitroazobenzol in schönen, glänzenden, schwarzen Kriställchen vom Schmelzpunkt 132°—133°. Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1944 g Substanz: 32,5 ccm N, 19°, 744 mm Druck.

$C_{15}H_{16}O_3N_4$. Ber.: N 18,7 Gef.: N 18,7.

m-Brom-dimethylanilin und Phenyldiazoniumchlorid:

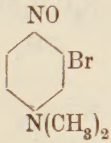


Man diazotiert Anilin in der bekannten Weise und läßt die Diazolösung in eine alkoholische Lösung des m-Brom-dimethylanilins, der man etwas Wasser zusetzt, bei Gegenwart von Natriumacetat langsam zulaufen. Sofort fallen schöne rote Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 92°—93° schmelzen. Schwer löslich in der Kälte in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in der Hitze.

0,1284 g Substanz: 15,5 ccm N, 14°, 757 mm Druck.

$C_{14}H_{14}N_3Br$. Ber.: N 13,8 Gef.: N 14,1.

1-Dimethylamido-3-brom-4-nitrosobenzol:



Zu einer Lösung des m-Brom-dimethylanilins in der berechneten Menge Sagzsäure (auf 1 Mol Base und 1 Mol Nitrit berechnet) läßt man unter guter Kühlung Nitritlösung einwirken, wobei sich das Nitrosoprodukt sofort als Chlorhydrat abscheidet.

Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit salzsäurehaltigem Alkohol und dann mit verdünnter Salzsäure gut nach und kristallisiert das Chlorhydrat aus Salzsäure 1:1 um. Gelbgefärbte Kristalle, die bei 163° unter Zersetzung schmelzen.

0,1162 g Substanz.

$C_8H_9ON_2Br_2 \cdot HCl$. Ber.: AgBr + AgCl 0,1450 g Gef.: 0,1448 g.

Die vorstehende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Marburg vom Oktober 1924 bis März 1926 ausgeführt.

Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. K. v. Auwers, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für die allzeit interessierte Unterstützung und Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Ebenso sei allen meinen akademischen Lehrern an dieser Stelle gedankt für die vielseitige Anregung, die ich durch ihren Unterricht in den verschiedensten Wissenszweigen erfahren habe.

Lebenslauf.

Am 2. März 1900 wurde ich, Philipp Bullmann, zu Flörsheim a. M. geboren, als Sohn des Kaufmanns Gerhard Bullmann und seiner Ehefrau Anna-Maria, geb. Henkes.

Nach vorherigem Besuch der Volksschule wurde ich Ende 1915 in die Quarta des Städtischen Gymnasiums Höchst aufgenommen. Mitte Obersekunda verließ ich die Anstalt, um als Funker ins Heer einzutreten. Am 24. Dezember 1918 wurde ich aus dem Feldheer entlassen.

Nach Erlangung des Reifezeugnisses am Gymnasium in Wiesbaden, Sommer 1920, besuchte ich zwei Semester die Universität Frankfurt a. Main. Vom Wintersemester 1921/22 studierte ich in Marburg, wo ich Anfang Sommersemester 1923 das erste und Sommersemester 1924 das zweite Verbandsexamen bestand.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: v. Auwers, v. Braun, Strecker, Thiel, Weigel, Schaefer, Wachsmuth, Möbius, Krollpfeiffer, Ziegler.